

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur P.-E. Wenger

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS
ARGILE - CALCAIRE
DANS LA FABRICATION DU CIMENT PORTLAND**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Jean-Paul PIGNAT

de Vouvry (Valais)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1252

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1956

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Laboratoire de Chimie minérale,
de Chimie analytique et de Microchimie

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur P.-E. Wenger

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS
ARGILE - CALCAIRE
DANS LA FABRICATION DU CIMENT PORTLAND**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences chimiques

par

Jean-Paul PIGNAT

de Vouvry (Valais)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève

Thèse N° 1252



Editions Médecine et Hygiène

GENÈVE

1956

*La Faculté des Sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
D. Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 8 mars 1956.

Le doyen :

Edouard PAREJAS

THESE N° 1252

Que Monsieur le Professeur Denys Monnier trouve ici l'expression de ma gratitude pour les encouragements et tout l'intérêt qu'il a témoigné au cours de l'élaboration de ce travail.

Ma profonde reconnaissance va également à Monsieur le Dr J. Wiswald, Directeur de la Société des Chaux et Ciments de la Suisse Romande, qui m'a laissé toute liberté pour entreprendre ces travaux dans les laboratoires de la nouvelle usine d'Eclépens.

A MON PERE

S O M M A I R E

I. - PARTIE THEORIQUE.

1. Introduction.
2. La formation du clinker.
3. Les argiles.
4. L'aptitude à la clinkérisation.

II. - PARTIE EXPERIMENTALE.

- Chapitre I - METHODES D'ANALYSE.
1. Analyse des matières premières.
 2. Analyse des clinkers.
 3. Calcul des composants minéralogiques du clinker.
- Chapitre II - DETERMINATION DE LA SILICE LIBRE OU QUARTZEUSE.
1. Méthode et mise au point.
- Chapitre III - LA CLINKERISATION.
1. La cuisson au four électrique.
 2. La cuisson en présence d'oxygène.
 3. Les farines d'essai.
- Chapitre IV - INFLUENCE QUALITATIVE DU QUARTZ.
1. Analyse des produits initiaux.
 2. Formation des farines.
 3. Clinkérisation.
 4. Conclusions.
- Chapitre V - INFLUENCE QUANTITATIVE DU QUARTZ.
1. Composition des farines.
 2. La clinkérisation.
 3. Conclusions.
- Chapitre VI - COMPARAISON PRATIQUE AVEC LA MOLLASSE.
1. Définition.
 2. La mollasse dans la fabrication.
 3. Influence de la finesse de la mollasse.
 4. Influence quantitative de la mollasse.
 5. Conclusions.
- Chapitre VII - COMPARAISON INDUSTRIELLE.
- Résumé général.
- Chapitre VIII - CONCLUSION.
- BIBLIOGRAPHIE.

PARTIE THEORIQUE

1.

INTRODUCTION

Les Normes Suisses pour les liants hydrauliques (1) éditées en 1953 par la Société suisse des Ingénieurs et Architectes, donnent la définition suivante :

Le ciment Portland est obtenu par mouture de clinker de ciment Portland additionné exclusivement d'une quantité déterminée de gypse naturel.

Ce clinker est produit par la cuisson jusqu'au ramollissement d'un mélange homogène de calcaire ou d'autres roches riches en calcaire, et d'argile, ou d'autres matières argileuses, mélange dont la composition est strictement définie. Durant la cuisson, jusqu'à 1450° C environ, les silicates sont cristallisés par frittage tandis que les autres constituants du clinker entrent en fusion. Les constituants prépondérants du clinker sont : le silicate tricalcique ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) et le silicate bicalcique ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$); en outre, le clinker contient de l'aluminate tricalcique ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) et une solution solide de la formule générale " $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ", ou encore au lieu de ces deux constituants, une phase vitreuse d'une composition analogue. La teneur en CaO du mélange des matières premières doit être telle que la formation de la quantité nécessaire de silicate tricalcique soit assurée; par contre, la quantité de chaux libre (CaO non combinée) doit être telle qu'elle ne puisse causer aucun préjudice à la qualité du clinker.

Par la réaction entre matières solides finement pulvérisées et portées à haute température, nous touchons au problème crucial de la fabrication du ciment : la cuisson. Cette cuisson, de plusieurs centaines de tonnes de matières par jour, exige la mise en oeuvre d'une énergie considérable (de l'ordre de 1000 à 1500 Kcal/kg de clinker). Il devient dès lors facile à comprendre que les problèmes du prix de revient de la fabrication, de la qualité du produit, sont directement dépendants de l'aptitude à réagir des matières premières et des échanges thermodynamiques qui provoquent les réactions, car cette quantité d'énergie ne dépend pas seulement du produit final, le clinker, mais aussi, et probablement dans une proportion importante, des constitutions physiques et chimiques du matériel initial, qui peuvent être très variées (2) (3) (4).

Ces transformations ne sont pas uniquement des combinaisons

chimiques : simultanément ou successivement, il se produit une série de phénomènes, d'ordre physique et chimique, endothermiques et exothermiques, qui se superposent, et dont le résultat est fortement influencé par les conditions de l'expérience. La résistance calorifique de toutes les réactions en bloc, qui théoriquement doit être constante pour un mélange de composition donnée, a pratiquement une valeur, non seulement variable, mais extrêmement difficile à établir expérimentalement en raison de la complexité et de la mobilité de ses facteurs.

2.

LA FORMATION DU CLINKER

Aucune des solutions proposées à ce jour pour la recherche des chaleurs de formation du clinker ne satisfait entièrement à la question, et ceci en raison de la variété des opérations en présence (5) :

450°	:	Déshydratation du kaolin	→	méta-kaolin + H ₂ O
900°	:	Dissociation du calcaire	→	CaO + CO ₂
1000°	:	Décomposition du m-kaolin	→	Al ₂ O ₃ + SiO ₂
1300°	:	Formation du clinker	→	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A
1400°	:	Formation de la phase liquide		

En réalité, les opérations ne sont pas si manifestement limitées et définies; la cristallisation du clinker, par exemple, se fait sur un long espace de températures :

800°	-	Formation d'aluminate et probablement de ferrite monocalcique
800 - 900°	-	Silicate monocalcique (en abrégé : CS)
900 - 950°	-	Trialuminate pentacalcique (C ₅ A ₃)
950 - 1200°	-	Silicate bicalcique (C ₂ S)
1200 - 1300°	-	Aluminate tricalcique (C ₃ A) et probablement ferroaluminate tétracalcique (C ₄ AF)
1260°	-	Apparition de la phase liquide
1260 - 1450°	-	Silicate tricalcique (C ₃ S) avec disparition de CaO libre.

Ainsi, s'il est possible actuellement de rendre compte avec assez de précision des transformations physiques et chimiques que subit la pâte à ciment sous l'influence de la chaleur pendant la traversée du four, la solution est loin d'être complète en ce qui concerne les réactions successives entre la chaux et les éléments argileux, la proportion réelle des phases vitrifiée et cristallisée, ou l'influence d'éléments secondaires comme les alcalis.

Il en est de même au sujet de la chaleur de formation des minéraux du clinker où, en dépit des progrès réalisés, bien des points obscurs subsistent; la chaleur de formation du métakaolin n'est pas déterminée, mais toujours calculée actuellement sur des mesures de Kléver et Kordes (6); celle du ferroaluminat tétracalcique n'est pas encore expliquée; pas plus que les actions du SO_4 Ca ou les transformations α Al_2O_3 et γ Al_2O_3 .

C'est pourquoi, il semble hasardeux de s'aventurer plus avant dans la thermochimie des cristaux du clinker avant de connaître à fond les corps qui les forment et leur comportement lors de leur premier contact entre eux.

Parmi les matières premières, si le carbonate de calcium tiré du calcaire semble bien étudié, il n'en est pas de même des marnes et des argiles qui lui sont adjointes.

La connaissance minéralogique des argiles, leur comportement thermochimique, et leurs réactions en présence du carbonate de calcium semblent donc être les premières solutions intéressantes si l'on veut peu à peu abandonner ce qu'un bilan thermochimique de la formation d'un clinker comporte de théorique. Car si les réactions théoriques du kaolin face à la chaux sont bien connues, nous ne pouvons oublier que les argiles naturelles en réaction dans les fours industriels sont souvent loin de la composition de ce même kaolin. La détermination de la partie argileuse d'une matière première et de sa composition est donc essentielle lors d'une étude de réactions argile - calcaire.

3.

LES ARGILES

L'argile est une roche qui renferme en proportions variables un certain nombre d'éléments minéralogiques; on lui donne souvent le nom du minéral inclus le plus abondant. Ainsi, un kaolin est formé de kaolinite et d'une faible proportion d'autres types; une pyrophyllite sera formée de montmorillonite et de beidellite; ce qui complique singulièrement les possibilités de classement.

Il faut donc faire une différence entre les types argileux d'une part, et les argiles constituées d'autre part. Les propriétés physiques des matières argileuses sont, d'ailleurs, dans une dépendance directe et complète de leur constitution, et à cet égard, leurs caractères physiques et minéralogiques ont une importance au moins aussi grande que leur composition chimique.

Les constituants définis de façon globale d'après Dérivé (7) sont :

Kaolinite	Al_2O_3	2	SiO_2	2	H_2O
Anauxite	Al_2O_3	3	SiO_2	2	H_2O
Halloysite	Al_2O_3	2	SiO_2	x	H_2O
Beidellite	Al_2O_3	3	SiO_2	x	H_2O
Nontronite	Al_2O_3	3	SiO_2	x	H_2O
Montmorillonite	Al_2O_3	4	SiO_2	x	H_2O

Des formules structurales type ont pu être développées pour la montmorillonite et la kaolinite; mais il est impossible dans l'état actuel des connaissances sur la question de fournir une classification et une nomenclature des argiles qui soient reconnues par l'ensemble des spécialistes (8).

4.

L'APTITUDE A LA CLINKERISATION

Jusqu'à maintenant, dans l'établissement du bilan thermochimique de la formation du clinker, on a toujours considéré qu'on avait en présence, au départ, du calcaire et du kaolin, avec une certaine quantité de fer et de silice supplémentaire.

En réalité, les matières silico-alumineuses étant très variables d'un mélange brut à l'autre, quant à leur structure physique et leur origine minéralogique, facteurs jouant précisément un rôle primordial dans une réaction entre solides, les calories nécessaires à la transformation de tels mélanges varient certainement d'une matière à l'autre.

Certains essais de clinkérisation en laboratoire ont démontré de façon tout à fait fortuite que celle-ci était complète au bout de 20 minutes avec une certaine argile (Zürcher Ziegeleien) alors qu'elle demandait de 40 à 50 minutes avec une autre (Vernier) de composition chimique quasi identique. Les combinaisons étaient dans ce cas sans aucun doute dépendantes d'une activité différente.

L'étude de chacun des groupes argileux et de ses réactions particulières dépasserait largement le cadre de ce travail; aussi nous bornerons-nous à déterminer le comportement de la chaux face aux argiles, en fonction de l'une ou l'autre propriété bien déterminée: ce sera la détermination de l'aptitude à la clinkérisation.

Cette aptitude à la clinkérisation de matières premières hétérogènes dépend d'une série de facteurs:

- a. - la nature physique du matériau, comme l'état de la pellicule cristalline, la finesse des grains, l'homogénéité des mélanges;

- b. - la nature chimique du matériau, comme la composition du cru, la formation de produits susceptibles de se dissocier ou de s'inverser aux températures utilisées, la formation de la phase liquide;
- c. - les conditions de réaction, les températures atteintes, la vitesse de refroidissement.

T. Heilmann (9) a étudié l'incidence des plus fines particules du mélange cru sur la clinkérisation, et en particulier lors de la présence quantitative de fines de certains éléments (calcite, silice). Il découvre de nombreuses variations en fonction du degré de saturation des oxydes en chaux, et surtout, en fonction de la structure même de ces oxydes qui peut changer totalement leur aptitude à la clinkérisation. Par exemple, une impureté facilite la combinaison d'un silicate, et permet ainsi, pour une réactivité égale, un apport de particules plus grossières.

Ayant observé en cours de fabrication, avec un dosage identique des éléments, des variations importantes dans la cuisson, tant en qualité qu'en quantité, suivant les différentes argiles à disposition, et plus particulièrement lors de l'emploi de sable molassique où la silice est en partie libre, nous avons entrepris de déterminer expérimentalement le rôle de la silice quartzreuse pendant la clinkérisation, les limites de son influence, et d'établir si possible une relation avec le cas qui nous intéresse : l'emploi de sable molassique dans la fabrication de ciment Portland.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

METHODES D'ANALYSE

Les réactions entre corps solides étant liées directement aux phénomènes de surface, il est important dans un travail comparatif, d'obtenir l'uniformité dans la grosseur des grains au départ. C'est pourquoi toutes les matières destinées aux essais ont été pulvérisées et leur finesse déterminée par le passage au travers de différents tamis.

Les tamis utilisés, à mailles carrées, sont :

- | | | |
|----|--------------------------------|------------------|
| 1. | 900 mailles / cm^2 | côté = 200 μ |
| 2. | n° 0,15 (série normalisée) | = 150 μ |
| 3. | 4900 mailles / cm^2 | = 88 μ |
| 4. | 10'000 mailles / cm^2 | = 60 μ |

Les matières premières destinées aux analyses sont toutes passées au travers du tamis de 10'000 mailles / cm^2 .

1. Analyse des matières premières.

Les matières premières, calcaire, marne, argile, sont analysées en vue de la détermination de leur teneur en silice, alumine, oxyde de fer, chaux et magnésie, qui sont les éléments nécessaires à la formation du clinker. Le dosage d'autres éléments tels que le manganèse, le titane, le phosphore, le soufre, ne se fait qu'occasionnellement. La prise moyenne doit être finement pulvérisée, au dessous de 60 μ , et séchée deux heures à 110°.

La désagrégation de 1/2 gr se fait en creuset de platine au moyen de 5 parties de carbonate sodico-potassique pour 1 partie de borax. L'analyse est conduite en suivant exactement la méthode normale en vigueur dans les cimenteries.

Principe de la méthode:

Dissolution du produit désagrégué dans l'eau et l'acide chlorhydrique concentré.

Insolubilisation de la silice par l'acide → Silice + Impuretés.

Purification de la silice par HF.

Précipitation des sesquioxydes par l'ammoniaque après oxydation à l'eau de Brome.

Calcination des sesquioxydes additionnés des impuretés de la silice.

Séparation du fer par désagréguation des sesquioxydes par le pyrosulfate de potassium, réduction au zinc et titration au permanganate.

Précipitation de la chaux sous forme d'oxalate par l'oxalate d'ammonium. Calcination et pesée sous forme de CaO.

Précipitation de la magnésie sous forme de phosphate ammoniacomagnésien et pesée en pyrophosphate de magnésium ($Mg_2P_2O_7$).

La détermination de soufre total se fait, après oxydation à l'eau de Brome pendant 5 h., par précipitation sous forme de sulfate de baryum.

La teneur en alcalis est déterminée au spectrophotomètre à flamme.

Détermination du $CaCO_3$:

Par méthode alcali-acidimétrique : 1 gr de farine est attaqué à chaud dans un Erlenmeyer par 20 cc de HCl N dont l'excès est ensuite titré en présence de phénolphthaléine par une solution de NaOH N/2.

Cette titration de $CaCO_3$ sert de contrôle rapide tout au long de la préparation des farines, la chaux en étant leur constituant principal. Par comparaison, les farines d'essais seront également "titrées".

2. Analyse des clinkers.

Les analyses des produits obtenus au cours des essais, se feront toutes suivant la méthode standard des analyses de ciment approuvée par les laboratoires de 8 groupements d'usines à ciment d'Europe et admise par les normes suisses pour le ciment Portland (10).

La perte au feu:

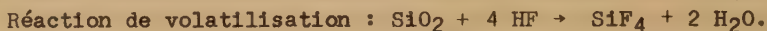
Elimination par la chaleur du CO_2 et de l'eau combinée. Ces constituants peuvent provenir soit d'un défaut de cuisson, soit d'une évaporation du produit. 1 gr de substance en creuset de platine taré, recouvert, est calcinée 30 minutes à 950° . La perte de poids représente la perte au feu ($H_2O + CO_2 + C$).

La silice:

Par la méthode de Makzkowske (10) :

Principe : Décomposition des silicates solubles par HCl en présence de NH_4Cl qui détruit le gel de silice en formation, ce qui permet ensuite une insolubilisation rapide et quantitative des acides siliciques, par simple chauffage de 30 minutes au bain-marie.

Ensuite filtration, calcination et pesée de la silice. Détermination définitive de la proportion de silice par volatilisation de cette dernière sous forme de SiF_4 en présence de H_2SO_4 .

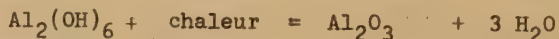
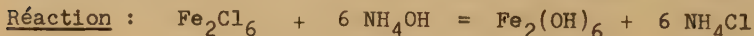


Causes d'erreurs : Cette méthode d'insolubilisation abrégée ne donne de résultats exacts que si les conditions du mode opératoire sont exactement observées.

Purification de la silice : Si le résidu de purification par HF n'est pas porté à 1000° , les traces de R_2O_3 restant à déduire de la silice retiennent une notable proportion de SO_3 , d'où il peut résulter une importante erreur par défaut dans le calcul de la silice.

Les sesquioxides:

Principe : Détermination de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ par précipitation des hydroxydes par l'ammoniaque (NH_4OH) en présence de sels ammoniacaux et pesée de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.



Causes d'erreurs :

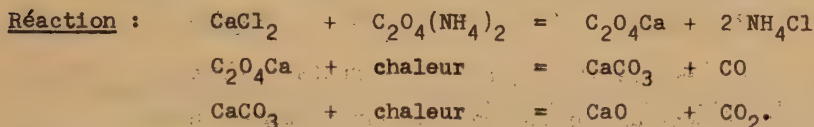
a. Insuffisance de sels ammoniacaux. Ces sels permettent une neutralisation plus commode et flocculent le colloïde. Ils diminuent aussi l'absorption d'autres éléments et empêchent la précipitation d'hydroxydes de Mg, Co, et Zn par formation de sels complexes. Ils empêchent l'entraînement de NaCl et SO_3 .

b. Présence de Ti, de Mn, de Zn, de P_2O_5 , et de V qui précipitent en même temps. Si la présence de ces corps est reconnue en quantité appréciable, il y a lieu d'en effectuer le dosage séparément et d'en tenir compte pour le calcul de Al_2O_3 par différence.

c. Présence de CO_2 dans la solution d'ammoniaque, ce qui entraînera certaine quantité de CaO.

La chaux:

Principe : Précipitation sous forme d'oxalate de Calcium en présence d'ammoniaque. Calcination de l'oxalate qui se décompose en CaO.



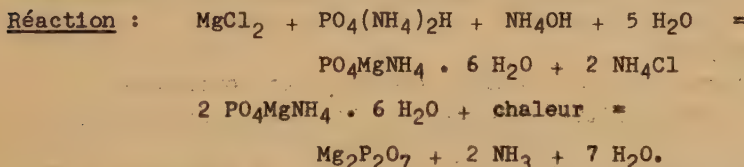
Causes d'erreurs :

A. MgO en quantité importante (plus de 5 %) peut être entraînée et sa présence exige une deuxième précipitation.

b. Hydratation de l'oxyde calciné (la pesée doit se faire très rapidement). Si l'opération de pesée se prolonge, remettre au four et faire une seconde pesée.

La magnésie:

Principe : En milieu ammoniacal et en présence de sels ammoniacaux, on précipite le phosphate ammoniaco-magnésien, $\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le phosphate d'ammonium est ajouté en milieu acide et on ajoute NH_4OH afin de diminuer la solubilité du composé et éviter la précipitation d'hydroxyde de magnésium. On calcine le précipité qui se transforme en pyrophosphate de magnésie et qui est pesé sous cette forme.



Causes d'erreurs : En présence de beaucoup d'ions oxaliques, la précipitation est incomplète par formation de complexes. Il faut que la concentration en oxalate d'ammonium soit inférieure à 1 gr par 200 cm^3 .

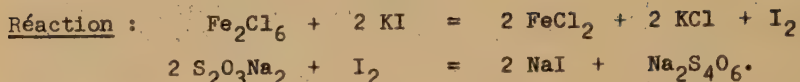
Le potassium, s'il se trouve en proportion considérable, est absorbé par le précipité.

Pour éviter une réduction du pyrophosphate, il est recommandé de calciner le filtre séparément avec addition d'une ou deux gouttes de HNO_3 concentré.

Oxyde de fer:

Principe : Mise en solution du clinker par attaque à l' HCl , oxydation totale du fer par l'eau oxygénée, réduction à froid à l'état ferreux par KI et mise en liberté d'I en quantité correspondante.

Titration de I libéré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Remarque : En présence d'une quantité de Mn_2O_3 supérieure à 1 % et d'une quantité de SO_3 supérieure à 5 % il est à recommander d'utiliser la méthode au permanganate de Zimmermann-Reinhart.

Principe (méthode Zimmermann-Reinhart) : Les ions ferriques sont réduits en milieu acide par le chlorure stanneux en excès. L'opération a lieu en milieu chlorhydrique. L'oxydation des ions Cl^- par le permanganate est habituellement extrêmement lente, mais la réaction sur les ions Fe^{++} induit cette oxydation. L'addition de ions Mn^{++} empêche cette catalyse et le dosage devient possible (11). Titration par le KMnO_4 N/50.

Pour nos analyses, nous avons utilisé cette dernière méthode.

Insoluble:

Principe : Attaque du produit par l'acide chlorhydrique en solution suffisamment diluée pour éviter l'insolubilisation de la silice mise en liberté.

Lavage du résidu par une solution bouillante de carbonate de soude pour dissoudre les traces de silice qui auraient été précipitées.

Causes d'erreurs :

- Attaque en solution trop acide ou trop concentrée.
- Chauffage initial trop rapide (l'attaque doit être commencée à froid).
- Ebullition trop prolongée (le chauffage doit être arrêté au début de l'ébullition).
- Dispersion des particules d'insoluble à travers le filtre.

Anhydride sulfurique:

Principe : Précipitation par le chlorure de baryum, sous forme de sulfate de baryum en solution faiblement acide :



Causes d'erreurs : Entraînement de sulfate ferrique qui se dissocie durant la calcination d'où erreur par défaut. C'est pourquoi il est indiqué de réduire les composés du fer.

Chaux libre:

Principe : L'analyse de la chaux libre est basée sur le fait que l'éthylène-glycol forme un glycolate de chaux soluble avec la chaux libre, sans attaquer la chaux combinée dans les ciments sous la forme de silicates, aluminates, etc.

Causes d'erreurs : Pour que l'attaque soit la plus complète possible, le liant doit être pulvérisé très finement; l'éthylène-glycol doit être parfaitement anhydre et neutre pour rester inactif vis-à-vis des composés de la chaux. Il doit être pur et ne peut être régénéré plus de deux fois. Les appareils de réaction, de lavage et de filtration doivent être parfaitement secs.

Mode opératoire : 1 gr de matière passée au tamis de 10'000 mailles/cm² est introduite dans un ballon rodé de 100 cc ajusté sous un réfrigérant à reflux. 30 cc d'éthylène-glycol et 15 cc d'alcool méthylique anhydre sont ajoutés. Ebullition sous reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, le mélange est filtré sur Büchner à travers un double papier filtre (filtres SS No 589³ à bande bleue dessous et SS 589² à bande blanche dessus) imbibé d'éthylène-glycol. Le filtrat est titré par HCl N/10 en présence de bleu de bromothymol.

Résultat : nb cc HCl N/10 $\times$ 0,28 = % CaO libre.

Toutes les matières clinkérisées seront soumises au test de la chaux libre qui est l'analyse la plus directe du degré de combinaison de la chaux avec les autres éléments, combinaison en relation directe avec l'aptitude à la clinkérisation de la matière éprouvée.

3. Calcul des composants minéralogiques du clinker.

Nous avons vu qu'un clinker de ciment Portland se compose en majeure partie de 4 groupes de cristaux :

- | | |
|-------------------------------------|-------------------|
| 1. Le silicate tricalcique | C ₃ S |
| 2. Le silicate bicalcique | C ₂ S |
| 3. L'aluminate tricalcique | C ₃ A |
| 4. Le ferro-aluminate tétracalcique | C ₄ AF |

cristaux qui sont obtenus à partir de la chaux, de la silice, de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Le calcul du pourcentage de ces constituants est basé sur la saturation en chaux des oxydes de fer et d'alumine, la chaux restante formant avec la silice, proportionnellement les silicates bi et tricalciques.

Les rapports des poids moléculaires des composés en présence nous fournissent les facteurs de multiplication.

Composition minéralogique du clinker

Chaux combinée aux sesquioxides et au soufre :

$$\begin{array}{rcll} \text{Teneur en CaSO}_4 & = & \text{SO}_3 \times & 1,70 \\ \text{Chaux retenue par CaSO}_4 & = & \text{SO}_3 \times & 0,70 \end{array} \quad (1)$$

$$\begin{array}{rcll} \text{Teneur en C}_4\text{AF} & = & \text{Fe}_2\text{O}_3 \times & 3,04 \\ \text{CaO retenue dans C}_4\text{AF} & = & \text{Fe}_2\text{O}_3 \times & 1,40 \end{array} \quad (2)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ utilisée dans C}_4\text{AF} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,64 \quad (3)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ restant pour C}_3\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ tot} - (3) \quad (4)$$

$$\begin{array}{rcll} \text{Teneur en C}_3\text{A} & = & (4) \times & 2,65 \\ \text{CaO retenue dans C}_3\text{A} & = & (4) \times & 1,65 \end{array} \quad (5)$$

$$\begin{array}{rcll} \text{Teneur en CaO libre} & : & \text{par analyse} & (6) \\ \text{Total de la chaux déjà utilisée} & = & (1) + (2) + (5) + (6) & (7) \end{array}$$

$$\text{Chaux combinée à la silice} = \text{CaO tot} - (7) = C$$

$$\text{Total des 2 éléments restants} = \text{SiO}_2 + C$$

Supposons que toute la silice soit combinée en C₂S :

$$\text{C}_2\text{S provisoire} = \text{SiO}_2 \times 2,87 \quad (8)$$

$$\text{CaO non combinée dans ce cas} = (\text{SiO}_2 + C) - (8) \quad (9)$$

$$\text{Teneur en C}_3\text{S} = (9) \times 4,07$$

$$\text{Teneur en C}_2\text{S} = (\text{SiO}_2 + C) - \text{C}_3\text{S}$$

Composition minéralogique d'un clinker idéal

$$\text{C}_3\text{S} = 50 - 55 \%$$

$$\text{C}_2\text{S} = 20 - 25 \%$$

$$\text{C}_3\text{A} = 10 \%$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 10 \%$$

Nous avons ainsi obtenu la composition minéralogique du clinker soit, sa teneur en SO₄Ca, en Fe₂O₃.Al₂O₃.4 CaO, en Al₂O₃.-3 CaO, en 2 CaO . SiO₂, 3 CaO . SiO₂ et CaO libre.

La saturation en chaux des oxydes se calcule suivant Bogue, d'après la formule suivante :

$$\text{Sat. Chaux} = \frac{(\text{CaO total} - \text{CaO de CaSO}_4) \times 100}{2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3} = \%$$

CHAPITRE II

DETERMINATION DE LA SILICE LIBRE OU QUARTZEUSE

La nouvelle méthode de Janssens (12) a été adoptée pour la détermination de la silice libre ou quartzeuse dans un silicate naturel.

Principe : Désagrégation des argiles au moyen des acides sulfurique et phosphorique qui laissent seul le quartz insoluble.

Mode opératoire : 500 mg de substance passée au tamis de 10'000 mailles/cm² sont pesés dans une capsule de platine. Ajouter une solution de 5 cc H₂O + 5 cc H₂SO₄ conc. et chauffer jusqu'aux vapeurs blanches (conc. de 3 à 4 cc environ). Le chauffage se conduit plus facilement sur le gaz que sur la plaque électrique. Avec les argiles contenant passablement de CO₂, le chauffage doit être effectué très prudemment pour éviter des projections. Après refroidissement, 50 cc H₃PO₄ conc. (densité 1,8) sont ajoutés et le tout est chauffé à 250°, température qui est maintenue 1/4 d'heure. Elle ne doit dépasser en aucun cas 275°. Après refroidissement, le contenu de la capsule est versé prudemment dans 150 cc d'eau bouillante. Filtrer sur un filtre humecté à l'eau bouillante et laver jusqu'à disparition de traces acides.

Mise au point de la méthode.

L'analyse effectuée telle que décrite ci-dessus, ne donnait pas dans notre laboratoire des résultats absolument reproductibles. C'est pourquoi, les différentes phases des manipulations ont été soigneusement notées, puis précisées, afin que chaque opérateur procède à cette analyse en toute sécurité quant au résultat.

Produits utilisés : a. Silicate de calcium pur (prov. Siegfried).

analyse : perte au feu :	22,96 %
SiO ₂	: 58,65
CaO	: 17,15

b. Quartz pur pulvérisé (prov. Siegfried).

analyse : perte au feu :	0,27 %
SiO ₂	: 98,42
Al ₂ O ₃	: 0,46
Fe ₂ O ₃	: 0,58

CaO	:	0,25
MgO	:	0,0

La mise au point de cette détermination a été effectuée par une série d'essais à blanc sur produits purs, quartz et silicate de calcium pulvérisés à 60μ , puis par la recherche d'une quantité donnée dans un mélange.

Les résultats des analyses de SiO_2 libre dans les matières pures ont été très vite reproductibles. Il n'en fut pas de même lors des analyses des mélanges obtenus par l'addition progressive, de 10 à 50 %, du quartz au silicate de calcium. La séparation des 2 silices, libre et combinée, devenait plus difficile et c'est probablement le cas qui se présente dans un minéral naturel. Très souvent une formation de silice colloïdale rend la filtration très difficile et même impossible, et régulièrement dans ce cas, une partie de la silice combinée est entraînée. Les résultats reproductibles qui se présentèrent après plus de 20 analyses avec des pourcentages différents de quartz ont donné lieu aux remarques suivantes : Le chauffage avec H_2SO_4 doit être interrompu dès le début des vapeurs blanches; après le traitement à l'acide phosphorique, le résidu doit être plongé très rapidement, après refroidissement à 70° (limite inférieure à ne pas dépasser) dans une eau bouillante et filtré immédiatement très chaud. Un chauffage trop prolongé avec H_2SO_4 fait inévitablement apparaître la silice colloïdale.

La méthode demande 2 à 3 heures jusqu'au début de la calcination de la silice filtrée.

Essais de contrôle effectués.

Premier mélange : 90 % de silicate de calcium : 450 mg
10 % de quartz : 50 mg.

Les premières analyses n'ont pas donné de résultats satisfaisants, la filtration étant rendue souvent impossible par la présence de flocons gélatineux. Systématiquement, chacune des opérations a été reprise puis combinée avec chacune des autres.

1. Chauffage aux vapeurs blanches très concentrées, ou seulement jusqu'au début de l'apparition des vapeurs blanches.

2. Chauffage très progressif avec H_3PO_4 s'étendant sur plus d'une heure ou chauffage le plus rapide possible, tout en évitant les projections.

3. Immersion dans l'eau bouillante après complet refroidissement ou après refroidissement à 70° seulement.

4. Filtration bouillante ou après repos et sous-vide.

Avec vapeurs blanches concentrées, chauffage en 1/2 heure jusqu'à 250° et immersion dans l'eau bouillante, nous notons encore la présence de flocons, mais la filtration devient possible, en plusieurs stades. Les résultats demeurent trop élevés :

SiO_2 libre :	1)	11,92 %
	2)	14,28 %
	3)	11,98 %

Par chauffage avec H_2SO_4 jusqu'à apparition des vapeurs blanches, la solution se filtre facilement, sans emploi du vide, à condition d'opérer très chaud.

Ces dernières manipulations ont été exécutées fidèlement lors de toutes les analyses suivantes et ont permis d'obtenir des résultats concordants.

Silicate de calcium pur : Silice totale = 58,65 %
 Silice libre 1) 0 %
 2) 0 %
 3) 0 %.

Toujours la dissolution est complète, la solution parfaitement claire ne laissant aucun dépôt sur le filtre.

Quartz pur : Pulvérisé à 60μ ; Silice totale = 98,42 %.

La filtration sur papier SS à bande blanche est incomplète: le filtrat demeure trouble après lavage et nécessite une nouvelle filtration.

Sur papier à bande bleue (pr précipités cristallins) la filtration est complète.

Essai SiO_2 libre %

1. papier SS 589 ² blanc	1ère filtration	91,5
	2ème "	<u>2,6</u>
	total	94,1
2. papier SS 589 ³ bleu		93,42
3. " " "		93,20
4. " " "		94,10
5. " " "		93,10
	Moyenne	<u>93,58 %</u>

	Quartz Merk cristallisé (60μ)	Sable quartzueux purifié (60μ)
SiO_2 libre	1. 94,42 %	94,40 %
	2. 94,22 %	95,02 %
Moyennes	<u>94,32 %</u>	<u>94,71 %</u>

Mélange 50 % quartz Siegfried + 50 % silicate de calcium

SiO_2 libre calculée	=	46,79 %
" " analysée	1)	46,0
	2)	46,5

Concordance assez bonne.

Mélange 10 % quartz Siegfried + 90 % silicate de calcium

SiO ₂ libre calculée	=	9,35 %
" " analysée	1)	9,28
	2)	9,40

Très bonne reproductibilité.

La méthode a été expérimentée sur différentes matières premières, argiles, sables, mollasses, et les résultats restent toujours dans les limites de + ou - 0,5 %, ce qui semble, pour une telle analyse destinée à découvrir les variations de constitution de la matière, une sécurité largement suffisante.

Remarques.

P.F. Janssens a examiné comparativement les méthodes existantes à l'heure actuelle. Celles de Lunge et Willberg, de Meurice, de Jacquemin, de Trostel et Wynne, qui dosent toutes la somme quartz + micas + feldspaths, sont longues, de manipulations assez compliquées et laissent inattaqués les micas et les feldspaths, minéraux qui se retrouvent pratiquement toujours dans les matières argileuses.

Des méthodes de Line et Aradine, et de Hirsch et Dawihl, qui permettent d'isoler le quartz, seule cette dernière est satisfaisante et possible industriellement en raison de sa durée limitée, de sa simplicité, et de sa reproductibilité.

CHAPITRE III

LA CLINKERISATION

La clinkérisation d'un mélange oxydes-chaux est difficilement réalisable en laboratoire sur une petite quantité; d'une part à cause des températures élevées à atteindre (1450°) et d'autre part à cause de la difficulté de mise en contact réciproque des particules solides devant former la réaction. Pour étudier l'évolution de l'aptitude à la clinkérisation en fonction de la structure des éléments, il est indispensable de trouver une méthode simple, facilement réalisable et donnant des résultats reproductibles.

Le degré de combinaison, ou aptitude à la clinkérisation, est contrôlé par la teneur en chaux libre de la matière clinkérisée, déterminée par la méthode précédemment énoncée (voir page 17).

Les nombreux essais déjà tentés en laboratoire pour obtenir une clinkérisation soit en four électrique, soit en four à gaz, n'ont pour le moment donné que très peu de résultats satisfaisants.

La mise au point d'une méthode de clinkérisation s'est effectuée sur une farine d'usine, absolument homogène et apte à une très bonne cuisson au four industriel, et dont la composition est la suivante :

Perte au feu	35,5 %
SiO ₂	13,4
Al ₂ O ₃	3,7
Fe ₂ O ₃	1,6
CaO	43,8
MgO	1,4.

Il s'agit, tout d'abord, d'obtenir un degré de clinkérisation reproductible, c'est-à-dire une quantité de chaux combinée constante.

Deux modes de cuisson ont été expérimentés : tout d'abord au four électrique simple, et ensuite, en présence d'oxygène.

1. La cuisson au four électrique.

Les premiers essais de cuisson ont été effectués dans un four à moufle à résistance de "Kanthal" de construction récente, pouvant atteindre 1350° et contenir 6 à 8 creusets. Les essais préliminaires sur la farine standard définie plus haut, ont immédiatement fait ressortir l'importance du temps de cuisson, de la position du creuset dans le four et le rôle de l'état physique de la matière dans le creuset, en farine ou sous forme de granules. Les creusets placés au fond du four accusent toujours une cuisson plus complète.

Deux creusets, contenant respectivement l'un de la farine et l'autre des granules de cette farine sont placés au fond du four, tandis que deux autres, de même contenu, sont placés au milieu du four.

1er essai (1/2 heure à 1350°)

Chauffage 3/4 d'heure à 950°

puis 1/2 heure à 1350°

Chaux libre %		
	fond du four	milieu du four
granules	7,05	7,64
farine	7,44	8,00

2ème essai (1 heure à 1350°)

Chauffage 3/4 d'heure à 950°

puis une heure à 1350°

Chaux libre %		
	fond du four	milieu du four
granules	2,80	3,66
farine	3,82	5,65

Remarques : Le rôle de la position du creuset dans le four est net. D'autre part, la mise en granules, malgré le supplément d'humidité, facilite les transformations. Une cuisson prolongée augmente les écarts respectifs.

Les creusets seront donc toujours disposés à la même place dans le four (fond) et les farines seront granulées.

Granulation de la matière.

Dans une grande capsule de porcelaine, 100 gr de farine sont remués lentement par rotation d'une spatule de corne, tandis que l'eau est injectée dans la masse par une poire de caoutchouc munie d'un capillaire. Plus l'eau est pulvérisée finement, plus régulières sont les granules. Lorsque les granules sont bien formées, l'eau atteint environ le 14 à 15 % de la masse. Elles sont tamisées, et n'est retenue que la fraction entre 5 et 10 mm de diamètre.

Toutes les matières à clinkériser, aussi bien en présence d'oxygène qu'au four électrique simple, seront traitées de cette façon.

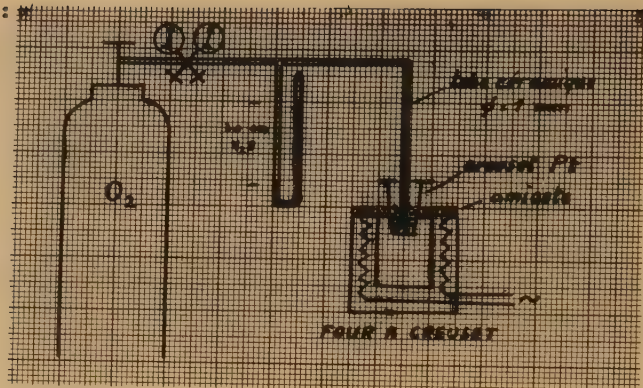
2. La cuisson en présence d'oxygène.

Dernièrement, une méthode nouvelle a été utilisée en Allemagne pour déterminer le rôle de fondants et divers additifs dans la cuisson de certaines matières premières (13). Nous avons pensé adapter cette méthode à la clinkérisation de farines théoriques, constituées artificiellement et de farines industrielles.

Principe : En plus du chauffage normal de la matière sur un four à creuset, la clinkérisation est activée par un courant d'oxygène en présence de charbon.

Description de la méthode : La réaction de combinaison des silicates tricalciques débute entre 1350 et 1500° et progresse lentement. Une méthode d'expérimentation pour la mesure de l'aptitude à la clinkérisation doit donc atteindre les températures où les combinaisons riches en chaux, et surtout le silicate tricalcique puissent se former. La cuisson s'effectue dans un courant d'oxygène amené par un tube de céramique dans un creuset de platine où l'on a placé les granules de farine intimement liée au charbon pulvérisé. Un four électrique à creuset sert à amener le mélange à température d'allumage, et à éviter ensuite les pertes de chaleur par rayonnement. Le creuset est recouvert d'un couvercle de céramique percé et occlus dans une plaque d'amiante qui ferme le four. Un débit d'oxygène le plus régulier possible est obtenu par le contrôle d'un manomètre intercalé après le réducteur de pression de la bombe. La pression d'oxygène sera déterminée aux essais. L'insufflation se fait à 3 mm du fond du creuset.

Appareillage :



Charbon pulvérisé : charbon de bois : teneur en cendres : 2,2 %
matières volatiles : 14,1 %

La teneur en charbon a été portée progressivement de 30 à 40 puis à 50 %, toutes autres conditions restant égales. Ensuite, la variation s'est portée sur le mode opératoire, creuset ouvert ou non, avec ou sans brassage, etc. La pression d'oxygène dans la masse a été également étudiée.

Le contrôle de la chaux libre dans les clinkers obtenus nous indique la résistance de la matière à la clinkérisation.

1er groupe d'essais : Pression O₂ = 30 mm H₂O
Creuset ouvert
Préchauffage = 10 minutes (avant l'introduction O₂)

Chaux libre %			
essai	charbon = 30 %	charbon = 40 %	charbon = 50 %
1.	7,2	6,6	5,7
2.	6,9	5,6	5,6
3.	7,5	6,8	6,4
moyenne	7,2	6,3	5,9

Les résultats des différentes cuissons sont assez concordants. La cuisson avec 50 % de charbon est la meilleure, parce que la durée de combustion est plus longue, mais il ne semble pourtant pas que la température atteinte soit suffisante. Les essais avec creuset couvert ou non, avec ou sans brassage, n'ont pas apporté de précisions particulières. Pour des raisons de commodité et de

surveillance, nous avons adopté la méthode du creuset ouvert, avec léger brassage par fil de platine, qui nous a donné les clinkers les plus homogènes.

2ème groupe d'essais : Granules avec 30 % de charbon
Préchauffage : 10 minutes sans oxygène

Admission progressive de O_2 : 10 secondes à une pression de 30 mm H_2O pour l'allumage et ensuite ouverture en 20 secondes jusqu'à pression de 200 et 300 mm d'eau.

Surveillance à travers verre de cobalt et léger brassage.

La clinkérisation s'arrête dès que le charbon est entièrement brûlé. L'opération dure à peine 15 minutes.

CaO libre %		
essai	pression = 200 mm	pression = 300 mm
1.	3,79	2,93
2.	3,79	2,79
3.	3,79	2,80
moyenne	3,79	2,84

Ces dernières cuissons montrent que la méthode est parfaitement reproductible. L'important n'est donc pas d'obtenir 0 % de chaux libre, mais que son pourcentage ne varie pas avec une même farine, ce qui seul nous permet la comparaison entre les comportements des farines diversement constituées.

3. Les farines d'essai.

Au moyen de silice, d'alumine, d'oxyde de fer et de chaux, des farines ont été constituées, dont la clinkérisation doit donner un clinker de ciment artificiel normal.

La silice est d'abord introduite sous forme de silicate de calcium, qui sera progressivement remplacé par du quartz, alors que la chaux complémentaire nécessaire au maintien des proportions initiales des éléments sera apportée par du $CaCO_3$. L'alumine et l'oxyde de fer sont ajoutés à l'état pur.

Calcul d'une farine théorique.

Actuellement, les quatre principaux groupes de cristallisation reconnus dans un clinker de ciment Portland considéré comme standard voisinerait dans les proportions suivantes :

Silicate tricalcique	(C_3S)	55 %
Silicate bicalcique	(C_2S)	25 %
Aluminate tricalcique	(C_3A)	10 %
Ferro-aluminate-4-calcique	(C_4AF)	10 %

En fixant arbitrairement la composition minéralogique du clinker à obtenir suivant les proportions ci-dessus et en appliquant les calculs de Bogue (p. 18) inversés, nous déterminons la teneur du clinker en éléments primaires :

SiO_2	=	23,2 %
Al_2O_3	=	5,9 %
Fe_2O_3	=	3,3 %
CaO	=	67,6 %
		100,00

Toutes les farines d'essai seront établies pour que le produit de leur cuisson ait cette composition.

CHAPITRE IV

INFLUENCE QUALITATIVE DU QUARTZ

Pour l'étude de l'influence de la silice quartzeuse, 6 farines ont été formées, réparties en 3 groupes. Le quartz est mis en relation d'abord avec le silicate de calcium seul, puis avec des constituants argileux qui se retrouvent dans la plupart des argiles, le kaolin et la montmorillonite.

1. Analyse des produits initiaux.

Les analyses du quartz et du silicate de calcium ont été données en pages 19 et 20.

	Alumine pure hydratée	oxyde de fer pur	CaCO ₃ ppté pur	kaolin Siegfried	Bentonite Siegfried
perte au feu	53,94	17,75	44,3	11,48	13,83
SiO ₂	-	-	-	50,92	58,03
Al ₂ O ₃	46,06	-	-	34,67	17,02
Fe ₂ O ₃	-	82,25	-	1,18	4,00
CaO	-	-	55,7	0,56	1,53
MgO	-	-	-	traces	2,32

2. Formation des farines.

1er groupe : éléments séparés

1. Silicate de calcium, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaCO₃.
2. Quartz, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaCO₃.

2ème groupe : en présence de kaolin (par analogie avec les argiles kaoliniques)

3. Silicate de calcium, kaolin, Fe₂O₃, CaCO₃.
4. Quartz, kaolin, Fe₂O₃, CaCO₃.

3ème groupe : en présence de bentonite (par analogie avec les argiles montmorillonitiques)

5. Silicate de calcium, bentonite, Fe_2O_3 , CaCO_3 .

6. Quartz, bentonite, Fe_2O_3 , CaCO_3 .

3. Clinkérisation.

Chacune des 6 farines a subi 4 cuissons d'après la méthode à l'oxygène (p. 27) avec une pression de O_2 de 300 mm H_2O et aux finesses de 88μ et 60μ . Puis également 4 cuissons au four électrique simple aux finesses de 88μ et 60μ (p. 24).

Afin de rendre compte de la régularité de la composition des farines obtenues, les produits de cuisson de chaque mélange ont été analysés. Ces analyses montrent que la concordance est bonne, spécialement entre 2 farines d'un même groupe.

Analyse des clinkers obtenus.

	1	2	3	4	5	6
Perte au feu	0,34	0,25	0,60	0,78	0,60	0,50
SiO_2	23,30	22,22	23,00	22,95	22,83	23,08
Al_2O_3	5,90	5,66	5,50	5,40	5,46	5,67
Fe_2O_3	3,90	3,94	3,83	3,95	3,62	3,57
CaO	64,30	65,64	66,10	66,50	65,15	65,15

Le tableau suivant donne les teneurs en chaux libre des différentes farines clinkérisées : (les farines 2, 4 et 6 sont les mélanges avec quartz).

Teneur en CaO libre %						
Essais	oxydes simples		kaolin		bentonite	
	1	2	3	4	5	6
Cuisson à l'oxygène - 88 μ						
1	1,68	2,91	1,85	2,64	3,41	3,28
2	1,96	2,80	1,87	2,82	3,39	3,30
3	2,24	2,94	1,82	2,94	3,36	3,64
4	2,24	2,80	1,87	3,08	3,02	3,20
moyenne	2,03	2,86	1,85	2,87	3,29	3,37
Cuisson à l'oxygène - 60 μ						
1	1,62	4,37	2,72			
2	1,73	4,93	2,91			
3	1,70	4,73	2,44			
4	1,96	4,73	2,44			
moyenne	1,75	4,69	2,65			
Cuisson au four électrique simple - 88 μ						
1	7,90	11,48	5,35	5,96	2,26	2,84
2	7,50	11,48	5,20	5,46	2,15	2,86
moyenne	7,70	11,48	5,27	5,71	2,20	2,85
Cuisson au four électrique simple - 60 μ						
1	12,65	17,92	5,88	6,44	2,88	4,28
2	12,04	18,04	6,16	6,44	2,80	3,64
moyenne	12,34	17,98	6,02	6,44	2,84	3,97

Un fait auquel nous ne nous attendions nullement, et qui semble indépendant du facteur quartz, est que la clinkérisation est meilleure (sauf dans un des cas) pour une farine pulvérisée à 88 μ que pour celle à 60 μ . Ces constatations sont en contradiction avec l'idée généralement admise que plus la finesse est grande, meilleure est la réaction. Ceci reste vrai dans un four industriel qui opère un certain brassage facilitant les contacts, mais la farine industrielle n'atteint en aucun cas la limite des finesses de celles

qui ont été traitées en laboratoire.

Est-ce que la masse du grain tout entière réagirait aussitôt la réaction lancée en un point de sa surface ? Il en découlerait que pour un plus grand nombre de particules, il faudrait aussi un plus grand nombre d'amorçages de réaction; il serait probable alors, que dans le domaine des grandes finesses, la multiplication des contacts nécessaires entre particules, équilibre, puis finisse par contrecarrer les facilités de réactions apportées par une division plus grande. C'est la question que nous nous sommes posée et que nos moyens purement analytiques de laboratoire n'ont pas permis d'approfondir.

4. Conclusions

Ces séries d'essais montrent clairement que la silice quartzuse réagit dans tous les cas moins facilement que la silice combinée, ceci même à un stade finement divisé et en présence d'éléments secondaires différents, comme le kaolin et la bentonite.

La température de réaction, au four de laboratoire demeure en dessous de celle atteinte sous insufflation d'oxygène qui donne une matière très fortement clinkérisée. Le temps supérieur, 1 heure 3/4 de chauffage contre 1/4 d'heure, ne compense donc pas la température plus élevée atteinte.

La comparaison des résultats obtenus en présence du kaolin et de la bentonite dans les 2 cas, semblerait indiquer que la réaction de la bentonite démarre plus vite, est plus avancée à 1300°, alors que celle du kaolin la dépasse aux plus hautes températures.

CHAPITRE V

INFLUENCE QUANTITATIVE DU QUARTZ

Une troisième série d'essais a permis de fixer la diminution de l'aptitude à la cuisson d'une même farine, où la silice combinée a été petit à petit remplacée par des proportions croissantes de quartz.

Pour obtenir la meilleure reproduction possible des résultats, les constituants des 6 farines calculées sont homogénéisés séparément, et tous passés au tamis de $60\ \mu$. Des éléments de même constitution sont ainsi assurés dans chaque farine. Ces éléments sont toujours le silicate de calcium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer et le carbonate de calcium.

Pour éliminer le plus possible le facteur finesse dans le quartz ajouté, seule la fraction comprise entre 60 et $88\ \mu$ est utilisée.

1. Composition des farines.

La composition des clinkers définie pour les essais précédents étant maintenue, les proportions des composés primaires des farines (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO) sont donc les mêmes que celles des précédents essais. (Voir pages 27 et 28).

Quantités de quartz introduit par rapport à la silice totale :

Farine	1	=	0 %
	2	=	1 %
	3	=	2 %
	4	=	5 %
	5	=	10 %
	6	=	20 %.

Le reste de la silice nécessaire étant toujours apporté par le silicate de calcium. Les analyses complètes des farines et des clinkers obtenus ont été effectuées afin de s'assurer de la bonne concordance de leur composition, qui est absolument nécessaire si l'on veut comparer leur comportement à la cuisson.

Par analogie avec les farines industrielles, nous avons également déterminé le titre en CaCO_3 (v. p. 13), le module hy-

draulique = $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$, le module silicique = $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$, et le module alumineux = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$.

Analyse chimique des farines :

	1	2	3	4	5	6	Moyennes
<u>Quartz</u> <u>SiO₂</u>	0 %	1 %	2 %	5 %	10 %	20 %	
Perte au feu	38,16	38,20	38,25	38,18	38,14	38,19	38,18
SiO ₂ tot.	14,13	14,00	14,22	14,01	14,02	14,08	14,07
Al ₂ O ₃	3,00	3,05	3,11	3,04	3,11	3,48	3,13
Fe ₂ O ₃	1,42	1,53	1,51	1,27	1,48	1,41	1,44
CaO	42,05	41,33	41,15	41,94	41,23	41,18	41,48
Titre CaCO ₃	70,75	70,75	70,50	70,75	70,75	70,75	70,71
Module hydr.	2,26	2,22	2,19	2,28	2,20	2,12	2,21
Module silic.	3,19	3,05	3,10	3,25	3,05	2,87	3,08
Module alum.	2,11	2,00	2,06	2,40	2,10	2,47	2,19

Analyse chimique des clinkers obtenus

Perte au feu	1,20	1,70	1,08	1,38	1,54	1,62	
SiO ₂	22,30	22,70	23,00	22,70	22,70	22,75	22,77
Al ₂ O ₃	4,85	4,94	5,04	4,92	5,03	5,62	5,06
Fe ₂ O ₃	2,30	2,48	2,45	2,06	2,40	2,28	2,33
CaO	68,00	67,00	66,60	67,90	66,70	66,60	67,13
Insoluble	0,27	0,30	0,23	0,22	0,19	0,29	0,25

Non seulement les matières premières ont une constitution partout semblable, mais leurs proportions sont très voisines dans chaque mélange.

Nous avons donc réussi, semble-t-il, à isoler dans la mesure du possible un seul facteur que nous faisons varier : le quartz.

2. La clinkérisation.

La cuisson au four de laboratoire, plus simple, a été seule utilisée (v.p. 24).

Chauffage : 3/4 d'heure à 950°, puis 1 heure à 1350°. Temps total de chauffe : 1 heure 3/4.

Chaque farine subit 2 essais simultanés, et chaque essai, 2 analyses.

Teneur en chaux libre %

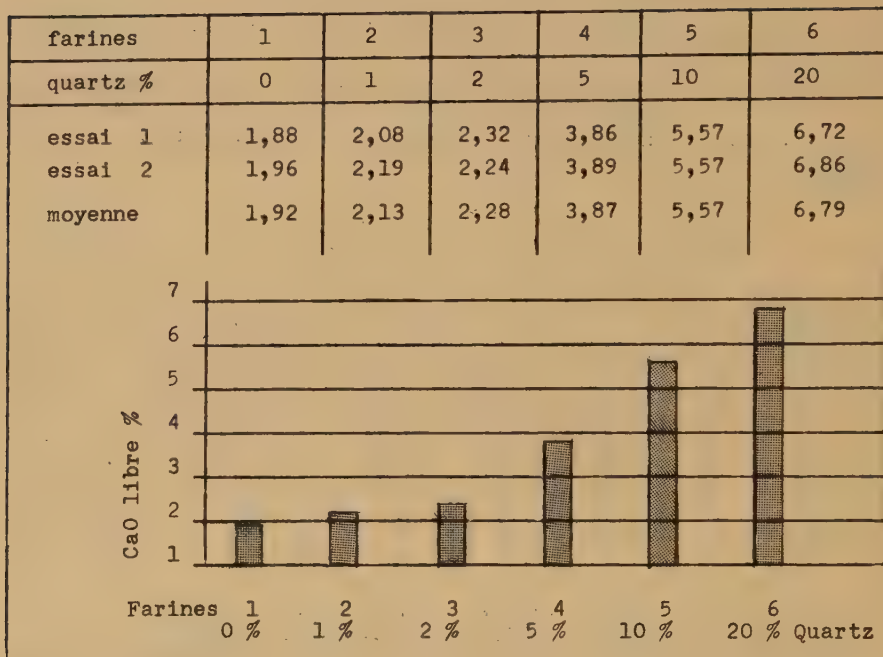
		1	2	3	4	5	6
quartz		0	1 %	2 %	5 %	10 %	20 %
essai 1	(a)	6,88	6,52	7,18	9,12	10,86	8,88
	(b)	6,72	6,62	7,36	9,24	10,80	9,12
essai 2	(a)	7,10	6,88	7,42	8,40	10,92	9,38
	(b)	7,16	6,88	7,54	8,40	10,88	9,24
moyennes		6,96	6,72	7,37	8,79	10,86	9,15

Une nette progression de la teneur en chaux libre se marque dès que le 2 % de la silice se trouve sous forme de quartz. La farine 2, avec 1 % de quartz reste dans les variations de l'analyse. La baisse de chaux libre dans la farine 6 n'est pas expliquée, si ce n'est peut-être qu'avec l'augmentation des particules de quartz (20 %) un certain nombre d'entre elles sont déjà entraînées dans la réaction.

Une deuxième série d'essais, avec une cuisson plus poussée est entreprise.

Chauffage : 3/4 d'heure à 950°, avec circulation d'air par la porte du four, puis 1 heure à partir du moment où la température atteint 1350°. Temps total de chauffe : 2 heures 1/4.

Teneur en CaO libre %



Cet essai confirme très nettement le précédent à un autre degré de clinkérisation. A partir de 2 % de quartz, la résistance à la clinkérisation est très nette, résistance qui se traduit par une progression continue de la teneur en chaux libre.

3. Conclusions.

Nous avons, pour ces expériences, toujours choisi des cas favorables, c'est-à-dire des conditions de cuisson idéales : composition calculée très exactement, mélange absolument homogène, et surtout très grande finesse, finesse qui n'est pas atteinte dans les broyeurs industriels. Et il est même très possible, qu'à une échelle plus grossière, l'aptitude à la cuisson des différents matériaux se marque plus fortement. Car un grain de sili-

cate de calcium, même grossier, au moment de sa dissociation produira une silice à l'état naissant certainement plus active envers des molécules de chaux très voisines, dans la même particule, qu'un grain de quartz qui doit arriver au contact de la chaux par une action extérieure, et qui forme de toute façon, un tout particulièrement stable.

CHAPITRE VI

COMPARAISON PRATIQUE AVEC LA MOLLASSE

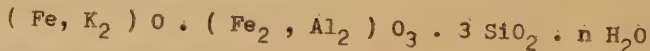
1. La mollasse.

La mollasse appartient à la famille des grès, qui sont eux-mêmes des roches sédimentaires détritiques se composant de grains de quartz et d'un ciment. Au quartz s'associent parfois des paillettes de mica ou encore des fragments de feldspath. Le ciment peut être siliceux, argileux, calcaire, dolomitique, ferrugineux, glauconieux; on trouve tous les passages d'une nature à l'autre.

En raison de la nature extrêmement variable de ce liant, et d'après la proportion entre celui-ci et les grains de quartz, suivant aussi le degré de soudure de ces derniers entre eux, il résulte une grande variété dans les grès et des façons très diverses de se comporter au point de vue technique (14).

La mollasse de nos gisements est un grès à texture grossière, verdâtre, généralement assez tendre, où les grains de quartz sont liés par un ciment calcaire-dolomitique, mêlé de glauconie.

La glauconie, qui est responsable de la couleur verdâtre, est un silicate hydraté d'oxyde de fer et d'alumine, mélangé de potasse en proportions variables.



L'analyse de la mollasse sera conduite suivant la méthode d'analyse des matières premières décrite plus haut, et la détermination de la silice libre par la méthode de Janssens (v.p. 12 et 19).

Analyse de la mollasse.

Perte au feu	:	10,45 %
SiO ₂ tot.	:	57,49
Al ₂ O ₃	:	10,33
Fe ₂ O ₃	:	4,66

CaO	:	7,57
MgO	:	6,95
K ₂ O	:	0,88
Na ₂ O	:	0,65
Titre en CaCO ₃	:	15,25
SiO ₂ libre	:	29,26.

2. La mollasse dans la fabrication.

Pendant la première année de fabrication à l'usine d'Eclépens, le rendement du four montrait des irrégularités périodiques dont on ne pouvait exactement définir la cause. Le dosage des farines demeurant inchangé, et toutes autres conditions égales, la production diminuait dans une proportion allant jusqu'à 10 et même 15 %, tandis que de nombreuses poussières troublaient la cuisson, et que s'élevait la teneur en chaux libre du clinker.

Dans l'exploitation d'argile, des affleurements de sable mollassique apparaissaient périodiquement et au bout de quelques mois, la correspondance était établie entre ces apparitions et les ennuis de la fabrication.

Le problème n'était pas facile à résoudre, car une étude géologique des terrains accompagnée de sondages, indiquait clairement que la proportion de mollasse atteindrait, avec la progression de l'exploitation, jusqu'à 40 % de la quantité totale d'argile extraite. L'évacuation d'une telle quantité devenant impossible, et puisque les éléments nécessaires - silice et alumine - étaient tout de même présents, force fut de trouver le moyen de rendre ce matériau utilisable.

Les grains siliceux apparaissant très bien formés au microscope, il était intéressant de déterminer d'abord la teneur en silice libre, puis ensuite jusqu'à quelle finesse ces grains devaient être réduits pour se combiner convenablement au four.

Parallèlement aux essais de laboratoire effectués sur des farines en présence de mollasse pure, les finesses des farines destinées à la cuisson au four rotatif, ont été peu à peu augmentées, et ceci surtout lors de l'extraction de bancs mollassiques importants. Primitivement, le refus de la farine crue sur tamis de 4900 mailles/cm² (88 μ) était maintenu entre 15 et 18 %. Ce refus a été ramené à 12 %, puis à 10 %. Une nette amélioration s'étant produite, le refus fut encore abaissé à 8 % puis à 6 %, limite à laquelle nous nous sommes fixés définitivement. En effet, à ce degré de finesse, aucune différence n'est encore remarquée, ni dans la cuisson, ni dans la teneur en chaux libre entre une argile ou marne argileuse et la mollasse. Ayant expérimenté l'influence favorable d'une grande finesse dans une farine com-

plète, nous allons essayer de déterminer le rôle de la finesse sur la molasse en particulier.

3. Influence de la finesse de la molasse.

La composition des farines avec molasse est la même que celle des autres farines d'essai (v. p. 28).

Formation d'une farine avec la molasse analysée plus haut :

Molasse	:	40,4	gr
Al_2O_3	:	3,73	gr
Fe_2O_3	:	1,73	gr
$CaCO_3$	:	116,0	gr

qui donne le même clinker déjà formé avec les autres farines :

SiO_2	:	23,2	%
Al_2O_3	:	5,9	
Fe_2O_3	:	3,3	
CaO	:	67,6	

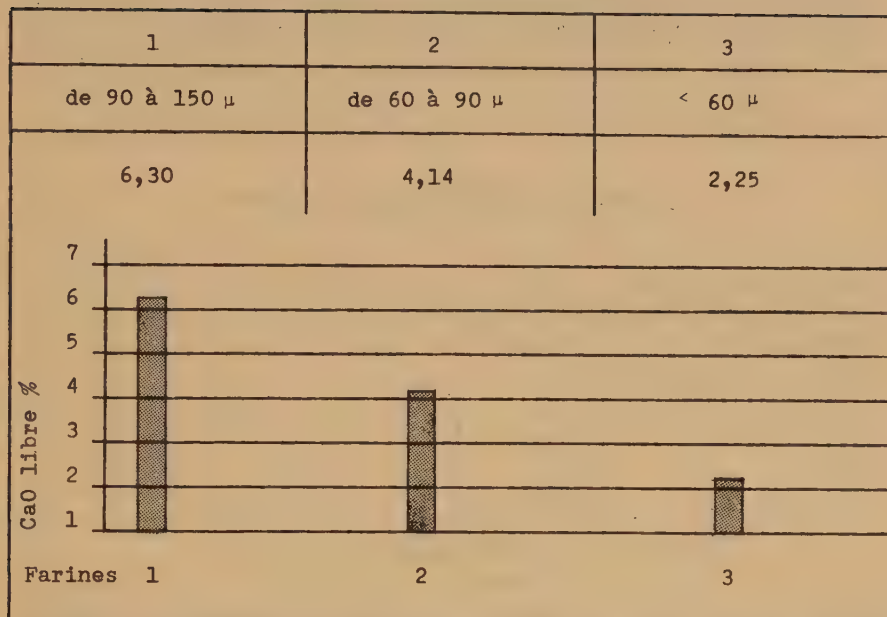
3 farines de cette composition ont été préparées avec des molas-
ses de différentes grosseurs de grain.

1. Avec molasse dont les grains étaient compris entre 88 et 150 μ .
2. do. 60 et 88 μ .
3. do. au-dessous de 60 μ .

Les autres constituants restant inchangés.

La cuisson en four électrique suivant la méthode énoncée précédemment (v. p. 24) a donné les résultats suivants :

Teneur en CaO libre %



Influence extrêmement nette et favorable d'une plus grande finesse.

L'examen microscopique ne montre, dans la mouture entre 88 et 150 μ que peu de grain avec des surfaces fraîchement formées (faces nettes et particulièrement brillantes); et les grains qui ont de telles faces ne sont partagés tout au plus qu'en deux parties.

Tandis que dans la mouture au-dessous de 60 μ , tous les grains présentent des cassures et des surfaces fraîches. L'effet de surface semble être ici appliqué très nettement. C'est probablement ce que nous avons réalisé à l'usine par une mouture plus fine des matières premières. Cette mouture ne peut pas être poussée trop loin au moulin industriel, en raison du déséquilibre qui risque de se produire entre l'amélioration de rendement de la cuisson et l'usure et l'énergie supplémentaire mises en jeu à la mouture.

4. Influence quantitative de la mouture.

Quatre nouvelles farines ont été préparées dans lesquelles

une certaine proportion de silice est apportée par la molasse, toujours en vue de la formation d'un clinker identique aux précédents. C'est ainsi que le 50 % de la silice, puis le 30, le 20 et le 10 %, indiqueront le pourcentage de silice mollassique sur la silice totale. Deux essais sont effectués sur chaque farine.

Pour la molasse, seule la fraction entre 60 et 88μ a été utilisée, les autres constituants restant toujours inchangés.

Composition des farines en grammes

	1	2	3	4
<u>silice mollassique</u> <u>silice totale</u>	50 %	30 %	20 %	10 %
molasse	20,2	12,1	8,1	4,04
silicate de chaux	19,8	27,7	31,6	35,6
Al_2O_3	8,27	10,1	11,0	11,8
Fe_2O_3	2,87	3,33	3,55	3,8
$CaCO_3$	111,5	111,0	110,5	109,6
<u>Teneur en chaux libre après cuisson %</u>				
essai 1	2,52	3,16	5,32	8,09
essai 2	2,40	3,16	5,34	8,23
moyenne	2,46	3,16	5,33	8,16

Fait inattendu, la teneur en chaux libre diminue avec l'augmentation de la molasse. Une explication est possible, c'est que la molasse possède tout de même, intimement liés, de la silice, de l'alumine et de la chaux, corps qui entreraient plus facilement en réaction en étant primitivement dans la même particule, que ceux à qui l'on impose un contact tout artificiel.

L'effet de la silice libre serait ici annulé par l'effet de la structure intime du minéral.

5. Conclusions.

1. Les cristaux siliceux de la molasse ont une surface vieillie peu réactive. Il suffit de créer dans ce cristal une surface fraîche correspondante dans une certaine mesure au volume de ce cristal, pour le rendre apte à une réaction de combinaison.

2. La mollasse, malgré sa teneur en silice libre, est plus apte à la cuisson que le silicate de calcium pur, mais reste en dessous de la réactivité d'une argile au kaolin ou à la montmorillonite.

CHAPITRE VII

COMPARAISON INDUSTRIELLE

De nombreuses comparaisons ont été faites entre le four rotatif de l'usine et le laboratoire, et particulièrement, sur une période s'étendant sur 50 jours de marche normale, plus de 25 essais comparatifs ont eu lieu.

Déterminations effectuées :

1. Finesses des farines entrant au four, par refus sur tamis 4900 et 10'000 mailles/cm² (88 et 60 μ).
2. Titre en CaCO₃.
3. Teneur en silice libre.
4. Teneur en chaux libre des clinkers correspondants.
5. Teneur en chaux libre de cette farine traitée au four de laboratoire.

Moyennes, Maxima et Minima

	1		2	3	4	5
	4900	10'000	CaCO ₃ %	SiO ₂ lib. %	CaO lib. clinker	CaO lib. labor.
moyennes	5,98	15,35	77,25	7,44	1,53	2,93
maxima	6,80	16,60	78,0	8,20	3,30	5,09
minima	5,0	14,50	76,50	6,46	0,50	1,06

La grande régularité dans la composition chimique des farines et leur teneur en silice libre n'a pas permis de faire des comparaisons entre différentes teneurs.

Pourtant, en groupant les farines dont les résultats de chaux libre au four de laboratoire sont supérieurs à la moyenne

(9 essais avec une moyenne de 3,30 %) nous trouvons que les clinkers industriels correspondants ont aussi une teneur en chaux libre supérieure à la moyenne : 2,50 %. Ce qui démontre bien la correspondance entre l'aptitude à la cuisson réelle au four industriel et celle déterminée au four de laboratoire.

RESUME GENERAL

Le problème de la chaleur de formation théorique d'un clinker de ciment Portland, implique la connaissance de chacune des réactions qui contribue à sa formation, ainsi que celle des constituants primaires qui entrent précisément en réaction.

Une fois le vaste problème des argiles posé, l'action d'un constituant plus spécial, la mollasse, s'est présentée en pratique. C'est ainsi que nous avons été amenés à déterminer l'action de la silice quartzeuse sur la formation du clinker, ce qui a nécessité des mises au point de cuisson en laboratoire, la constitution d'un certain nombre de farines artificielles, leur cuisson, et enfin, la comparaison des résultats obtenus sur des mélanges absolument théoriques avec ceux des mélanges formés de matières premières industrielles.

Des résultats concordants ont été obtenus en même temps au laboratoire et à l'usine, et le principal succès de ces essais, une augmentation sensible de la production (plus de 10 %), une amélioration de la cuisson au four rotatif d'où découle une régularité plus grande dans la qualité du produit fini, et enfin, une extraction plus rationnelle des terres argileuses par le fait que la séparation de la mollasse a pu être supprimée.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION

Le problème de l'aptitude à la clinkérisation des différentes matières premières reste ouvert, chaque matière constituant une individualité devant être étudiée pour elle-même.

De même, la progression des réactions est infiniment variable d'un mélange à l'autre; et, si nous connaissons à l'heure actuelle bien des points fixes et parfaitement déterminés tout au long de l'élévation de température nécessaire à la formation d'un clinker, il n'en reste pas moins de nombreuses questions en suspens, et dont les solutions seront peu à peu nécessitées par les besoins de fabrication, au même titre que le problème de la molasse nous a obligé à parcourir le domaine de l'aptitude à la clinkérisation de la silice quartzeuse.

Eclépens, le 3 février 1956

BIBLIOGRAPHIE

1. S. I. A., Normes suisses pour les liants utilisés dans la construction (1953).
2. KUHL H., Zement Chemie, 1951. Vol. I - II.
3. BOGUE R.H., The Chemistry of Portland Cement, 1947.
4. GYGI H., Wärmetechnische Untersuchungen des Drehofens zur Herstellung von Portlandcementklinker, 1937.
5. Zur STRASSEN, Zement, 30, 231, 1941.
6. KLEVER, KORDES, Verk. Kais. Wilh. Institut-silikatforsch. 3, 17, 1930.
7. DERIBERE M., La bentonite, 1951.
8. MUNIER-RIVIERE, Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique. Public. cent. nat. rech. céram., Paris. I, 1946.
9. HEILMANN T., Symposium de la Chimie du Ciment, Londres 1952.
10. GUYE F., Rev. Mat. Constr., 437, février 1952.
11. CHARLOT, BEZIER, Méth. d'anal. quant., 433, 1949.
12. JANSSENS P.F., Rev. Mat. Constr., janvier 1952.
13. JORDAN A., Zement, 10, 398, 1954.
14. RINNE F., La Science des Roches (Lamarre 1949).

